

WPI Acc No: 1988-108733/ 198816

Transparent-glass and -composite sheet - contg. glass-, 1st adhesive-and
2nd adhesive-layers, transparent synthetic resin layer, e.g.
polycarbonate and rigid coat layer

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAHI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 63057228 A 19880311 JP 86200077 A 19860828 198816 B

Priority Applications (No Type Date): JP 86200077 A 19860828

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 63057228 A 7

Abstract (Basic): JP 63057228 A

Transparent composite sheet comprises a glass layer (a), a first adhesive layer (b), a second adhesive layer (c), a transparent synthetic resin layer (d), and a rigid coat layer (e). The resin layer (d) and the rigid coat layer (e) are made of the same substance, have a thickness of 1-50 micro-m, and the thickness ratio of the layer (a) to the layer (d) is above 1.5; and the resin layer (d) is made of a biaxially-oriented methacrylic resin, polycarbonate, or PET resin.

USE/ADVANTAGE - As safety glazing materials used in cars, public facilities, etc., partic. as front and rear glass, etc. for which high scratching resistance is required only on one side. This sheet has improved impact resistance, light-wt., UV shielding, etc.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-57228

⑤ Int.Cl.⁴
B 32 B 17/10

識別記号

庁内整理番号
6122-4F

③ 公開 昭和63年(1988)3月11日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 透明な複合シート

⑰ 特 願 昭61-200077

⑱ 出 願 昭61(1986)8月28日

⑲ 発 明 者 片 岡 紘 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 中 村 政 克 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 利 根 川 保 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

透明な複合シート

2. 特許請求の範囲

- (1) ガラス層A、第1の接着層B、第2の接着層C、透明合成樹脂層D、リジッドコート層Eの5層から基本的に成る透明複合シート
- (2) ガラス層A、第1の接着層B、第2の接着層C、透明合成樹脂層D、リジッドコート層Eの5層から基本的に成りかつ層C及びEが同一物質から成り、それらの層の厚みが1~50μmであり、更に(Aの厚み/Dの厚み)比が1.5以上である透明複合シート
- (3) 透明合成樹脂層Dが2軸配向メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートから選択される樹脂から成る特許請求の範囲第2項記載のシート

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はガラス層と合成樹脂層等から成る複合

シートに係る。特に、軽量化、安全性向上等を目的とした車輛の安全グレーシング材、あるいは公共施設、運動施設等の安全グレーシング材等により好に使用できる複合シートに係る。

〔従来の技術とその問題点〕

ガラスシートはグレーシング材として広く使用されている。ガラスは剛性、硬さ、耐候性、耐化学薬品性等に優れるが、一方重量が大きく、衝突あるいは地震等により割れた時の安全性に劣り、紫外線の遮断加工、赤外線線の遮断加工等も実施しにくい欠点を有する。

一方、2軸配向メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート等の透明合成樹脂は、ガラスに比較して軽く、耐衝撃性に優れ、更に種々の添加物の配合による紫外線遮断加工、熱線遮断加工の実施しやすさに優れる。

透明合成樹脂の欠点は、表面硬さ、耐擦傷性、曲げ剛性に劣ることである。

ガラスの安全性を向上させるために、ポリビニルブチラールのシートを中間にはさんだ合せガラ

ス、強化ガラス、部分強化ガラス等が使用されているがこれでは不十分であり、改良が求められている。

透明合成樹脂の耐擦傷性を向上させるため、透明合成樹脂シートの表面に耐擦傷性に優れたリソッドコート層を塗布することが行われているが、これもガラスの耐擦傷性には大巾に劣り、車両のウィンドシールド等の傷のつきやすい部分には使用できない。

安全性、軽量性を改良するグレーシング材として、ガラスと透明合成樹脂のラミネートが数多く報告されている。我々もすでに特開昭60-178045で、ガラス層と2軸配向アクリル樹脂層から基本的に成る複合シートを提案した。しかし、これも未だ十分なものができていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ガラスと透明合成樹脂のラミネートの問題点は、合成樹脂表面の耐擦傷性の不足、ガラスと合成樹脂の接着、ガラスと合成樹脂の熱膨張係数の差により発生する冷熱サイクルテストによるガラスの

- 3 -

ガラス、未強化ガラス等が必要に応じて使用できる。

本発明に述べる透明合成樹脂とは、グレーシング材として一般に使用できる透明合成樹脂であるが、特に好ましい透明合成樹脂としてはメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂である。

ポリカーボネート樹脂としては、ビスフェノールAより合成されたポリカーボネートが良好に使用できる。

メタクリル樹脂は、透明性、耐候性、硬さ、曲げ強さ、曲げ剛性等に於て、合成樹脂の中ではグレーシング材として最も優れた樹脂の一つであり、本発明でも良好に使用できる。

メタクリル樹脂の2軸配向シートは更に耐衝撃性、耐化学薬品性にも優れ、軽量グレーシング材として非常に優れたものであり本発明でも最も良好に使用できる。

本発明で述べるメタクリル樹脂とはメチルメタクリレート(以後MMAと略称)を主成分とする

割れ、耐衝撃性等である。本発明はこれ等の問題点を解決したシートである。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明は、ガラス層A、第1の接着層B、第2の接着層C、透明合成樹脂層D、リソッドコート層Eの5層から基本的に成る透明な複合シートである。好ましくは、前記C及びEが同一物質から成り、且つその厚みが1~50μmであり、更に(Aの厚み/Dの厚み)比が1.5以上の透明複合シートである。

本発明に述べるガラスとは、珪酸塩ガラスを主体としたガラスであり、重合珪酸基の網目構造の中にナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム等のイオンが入つて安定化したものである。ソーダ石灰ガラスは代表的ガラスである。珪酸塩と共重合した網目を持つ、リン珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラス等も使用できる。鉛アルカリガラス、アルミナ珪酸ガラス、SiO₂だけから成る石英ガラスも使用できる。

ガラスは強化ガラス、半強化ガラス、部分強化

- 4 -

重合体であり、MMA重合体(以後PMMAと略称)、MMAを含有する共重合体、PMMAあるいはMMA共重合体に他ポリマーを配合したポリマーブレンド、その他各種の配合物を添加したもの等である。PMMAはセルキャスト法により容易にシート状に重合される。分子量も重量平均分子量100万以上の超高分子量PMMAが容易に重合でき、本発明では良好に使用できる。

超高分子量PMMAは、2軸延伸による性能向上が特に著しく、すなわち耐衝撃性、耐化学薬品性が著しく改良され、本発明では特に良好に使用できる。

MMA共重合体にはMMAとアルキルアクリレート共重合体が良好に使用できる。アルキルアクリレートとしてメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の1~10重量%共重合体が良好に使用できる。MMA-無水マレイン酸-スチレン3元系共重合体、MMA-メチルメタアクリルアミド共重合体等の耐熱ア

- 6 -

- 5 -

クリル樹脂も良好に使用できる。その他、MMAとスチレン、スチレン誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸の1種あるいは2種以上の共重合体を使用できる。

アクリル樹脂の2軸配向シートは種々の方法で成形され、例えば引張り法(USP 2918696等)、圧縮成形法(USP 3632841等)、押出成形法(特公昭57-30654等)で成形できる。

特に好ましいメタクリル樹脂の2軸配向シート成形法としては、特願昭58-234950で出願した圧縮成形法が使用できる。

メタクリル樹脂は2軸配向させることにより、伸びが大きくなり、耐衝撃性、耐薬品性が良くなる。

2軸配向シートには平均オリエンテーションリソースストレス(以後ORSと略称)が $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の2軸配向がかけられていることが好ましい。ORSはシート配向度合を示し、シートを加熱した時の収縮力である。ORS測定法はASTM D 1504に準拠した。

- 7 -

ここでいう紫外線吸収剤とは、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンで代表されるベンゾフェノン系、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフエニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ第三ブチルフエニル)5-クロロベンゾトリアゾールで代表されるベンゾトリアゾール系、および置換アクリロニトリル系をいう。中でも、特にトリアゾール系が有効で、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフエニル)5-クロロベンゾトリアゾールの効果が大きい。

本発明に述べる第1の接着層とは、ガラス層Aと第2の接着層Cを接着させる透明な層であり、好ましい第1の接着層は強靱な軟質樹脂層から成り、ポリビニルブチラール(PVBと略称)、エ

- 9 -

本発明のメタクリル樹脂層は平均ORSが $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $20\sim 40\text{kg}/\text{cm}^2$ の強力な2軸配向がかけられているシートが特に好ましい。メタクリル樹脂シートは2軸配向させることにより耐衝撃度が強くなり、ORSが $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、特に $20\text{kg}/\text{cm}^2$ になると耐衝撃強度は著しく大きくなる。ORSと耐衝撃強度との関係は特願昭57-52283に示した。

ここに述べる2軸配向とは、ほぼ2軸方向に均一に配向がかけられたもので、若干の2軸方向のORS差、延伸倍率の差があるものも含まれるものとする。

ポリエチレンテレフタレート樹脂(以後PETと略称)として特に好ましいのは2軸延伸PETであり、一般に使用される面積比延伸倍率が10~50倍のPETシートが使用できる。

合成樹脂には該合成樹脂の透明性を著るしく低下させない範囲で各種添加物を配合させることができる。例えば、紫外線吸収剤、染料、安定剤等が配合できる。

- 8 -

チレン酢酸ビニル共重合体(EVAと略称)、あるいはこれ等の変性物等が良好に使用できる。PVBは合せガラスの中間膜として一般に使用されているPVBフィルムが使用でき、PVB中の水酸基、アセチル基、ブチラール基のモル比が、 $25\sim 50:1\sim 5:40\sim 70$ 程度のPVBが最も良好に使用できる。EVAの部分ケン化物の変性物として、水酸基、アセチル基、カルボキシル基等を含んだ「デユミラン」(武田薬品工業(株)等)が良好に使用できる。該第1の接着層はガラス層と第2の接着層を接着させる働きと、ガラス層と合成樹脂層の熱膨張係数の差により発生する冷熱サイクルテストによる割れの防止及び本発明の複合シートの耐衝撃性を向上させる働きを有する。

本発明の第2の接着層Cは第1の接着層Bと透明合成樹脂層Dを接着させる薄層であり、好ましくはリゾドコート層Eとはほぼ類似の物質から成り、同一物質であることが特に好ましい。第1の接着層Cとして最も好ましいPVBはガラスとは

- 10 -

良く接着するが、透明合成樹脂層Dとは樹脂の種類によつては接着が良くなく、第2の接着層Cはこの様な場合に特に有効である。

本発明に述べるリジッドコート層とは、一般に透明合成樹脂の表面にコーティングして合成樹脂表面を硬くし、耐擦傷性を向上させる1~50μm厚の薄い透明硬化層であり、多官能アクリレート系リジッドコート層、ポリオルガノシロキサン系リジッドコート層が一般に広く使用されており、本発明に於ても良好に使用できる。リジッドコート層は鉛筆硬度で4H以上、が好ましく、更に好ましくは5H以上である。

ここに述べる多官能アクリレート系リジッドコート層は、多官能アクリレート系化合物を主成分とした多官能アクリレート系リジッドコート塗料を合成樹脂基材表面にディッピング法、スピン法、スプレー法、カーテンフロー法等の方法でコーティングした後、主に紫外線照射により硬化させて形成させたものである。

多官能アクリレート系化合物は分子の末端また

は側鎖に複数個のアクリロイルオキシまたはメタクロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-$, RはHまたは CH_3)を有する化合物であり、一般にオリゴアクリレートとも呼ばれるものである。多官能アクリレート化合物の例を次表に示す。

以下余白

- 11 -

- 12 -

ポリオールアクリレート	1, 6-ヘキサジオールジアクリレート, ネオペンチルグリコールジアクリレート, トリメチロールプロパントリアクリレート, ペンタエリスリトールトリアクリレート, ペンタエリスリトールテトラメタクリレートなど。
ポリエステルアクリレート	α , ω -テトラアクリル・ビストリメチロールプロパンテトラヒドロフタレート, α , ω -ジメタクリル・ビスジエチレングリコールフタレートなど。
ウレタンアクリレート	トリレンジイソシアネート, イソホレンジイソシアネート等と2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)を反応させた化合物, ヘキサジオールとイソホレンジイソシアネートとHEAを反応させた化合物など。
エポキシアクリレート	ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレート, トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルポリアクリレートなど。
そ の 他	スピログリコールジグリシジルエーテルジアクリレート, シリコンアクリレート, トリシアクリロイルオキシエチルイソシアヌレートなど。

- 13 -

これ等の多官能アクリレート化合物のうち、ペンタエリスリトール系アクリレート等の空気中での紫外線硬化性に優れた化合物が特に良好に使用できる。

紫外線硬化の為に多官能アクリレート系ハードコート塗料には、ペンゾフェノン系あるいはアセトフェノン系物質で代表される光重合開始剤又は光増感剤が添加される。また、必要に応じて各種添加剤例えば酸化防止剤、光安定剤、熱重合防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、着色剤、塗膜の平滑性付与の為にフッ素系あるいはシリコン系等の界面活性剤等が少量添加される。

ポリオルガノシロキサン系リジッドコート層としては、メチルトリアルコキシシランとフェニルトリアルコキシシランとを出発原料とするもの、これにテトラアルコキシシランを組合せたもの、あるいは他の樹脂塗料との混合物等、例えばメチルトリエトキシシラン／フェニルトリエトキシシラン反応混合物(USP 3451838)、メチルトリエトキシシランの部分加水分解物／酢酸／ナフ

- 14 -

69174)、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランの1種又は2種以上とエポキシポリマー、ジアルフタレート、グリシジルメタクリレートなどとの反応混合物(特開昭50-69184)、(2,3-エポキシプロポキシ)メチルトリメトキシシラン／グリシジルメタクリレート反応混合物(特開昭50-78639)、アミノアルキルアルコキシシラン／エポキシアルキルアルコキシシラン部分加水分解反応混合物(特開昭48-84878)等が使用できる。

本発明の第2の接着層Cはリジッドコート層Eと同一物質であることが好ましい。すなわち、多層シートでは各層を構成する物質の種類が少く、かつ多層化工程が簡単であることが経済上有利である。又リジッドコート層に用い得る物質はその成分を広く変化させることが可能であり、極性基を多く導入することもできるため、その接着性の調節が容易であるので第2の接着層Cとしても好

- 16 -

テン酸ソーダ(特開昭50-143822)、メチルトリメトキシシラン／テトラエトキシシラン／両末端水酸基性ジメチルポリシロキサン／酸性触媒反応混合物(特開昭50-116600)、テトラアルコキシシラン加水分解物／アルキルトリアルコキシシラン加水分解物／有機カルボン酸のアルカリ金属塩混合物(特開昭48-56230)等があり、又、ビニル基、エポキシ基、アミノ基等の官能基を有するポリオルガノシロキサンを出発原料とするもの、例えば、ビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとの共重合体の加水分解物／アルキルシリケートの加水分解物／酢酸ビニル又はアクリル酸、メタクリル酸、そのエステル類／三フッ化ホウ素モノエチルアミンコンプレックス(特開昭48-26221)、 γ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシランの開環重合物(特開昭50-40674)、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランの1種又2種以上の反応混合物(特開昭50-

- 15 -

適に用いることができる。

あらかじめ透明合成樹脂の両表面にドイツペンダ法等でリジッドコート層をコートしておき、それをPVB、変性EVA等の中間膜でガラスに接着させる方法をとれば本発明のシートは良好に成形できる。

本発明はガラス層A、第1の接着層B、第2の接着層C、透明合成樹脂層D、リジッドコート層Eの5層から基本的に成る透明複合シートであるが、更に必要に応じて薄層を追加することができる。各層は安全グレーシング材として使用するに必要な程度に密着していることが必要であり、加熱圧着等の手段により接着される。各層の好ましい厚みはAが1.5~10mm厚、Bが0.1~1.5mm厚、C及びEが1~50mm厚、Dが0.1~5mm厚であり、又、(Aの厚み/Dの厚み)が1.5以上が好ましい。しかし、これらの範囲に限定されるものではなく、目的により選択できる。この範囲の5層体が安全グレーシング材として好ましいガラス層と透明合成樹脂層とは熱膨張係数が異り

- 17 -

ラミネートの冷熱サイクルテストで破断伸びが小さいガラス層が割れ易い。ラミネートの(ガラス層A/合成樹脂層D)が好ましくは1.5以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上になると、冷熱サイクルテストでガラス層が割れ難くなる。ガラス層Aは1.5~10mm厚が好ましく、更に好ましくは2~7mm厚である。1.5mm以下では割れ易く、10mm以上は一般に使用されない。第1の接着層に衝撃吸収能を付与し、本発明のラミネートの耐衝撃性向上を達成することを狙いとして、第1の接着層は強靱な軟質樹脂からなり、かつその厚さは0.1~1.5mm厚であることが好ましい。0.1mm厚未満では衝撃吸収能が小さく、1.5mm厚を超えることは不要である。より好ましくは0.2~1.0mm厚である。第2の接着層Cとリジッドコート層Eの厚さは1 μ m~50 μ mが好ましく2~10 μ mが更に好ましい。厚さが1 μ m未満の場合、耐擦傷性に乏しく、リジッドコート層として不十分となりやすい。厚さが50 μ mを超えると耐熱性が低下し易く、クラックが入りやす

- 18 -

と延伸効果が現れ始め、ORSで10kg/cm以上になると効果が明らかになり、ORS15kg/cm以上になると効果が著しくなる。本発明では面積比延伸倍率で2倍以上で且つORSで15kg/cmが特に良好に使用できる。ORSが15kg/cm以上で延伸倍率が2倍以上のメタクリル樹脂シートは耐衝撃強度が著しく大きくなり、この強靱なシートをガラスとラミネートすることにより安全性が改良されたグレージング材が得られる。第2図の落錐衝撃強度はシートを5インチ直径のフレームでシート周囲を固定し、高さ1mより半径3/4インチのダートでシート中央に自然落下させてシートの破壊エネルギーを測定したものである。

〔効果〕

本発明の複合シートは、安全グレージング材として優れたものであり、特に片表面の高い耐擦傷性が要求される安全グレージング材、例えば、外側に微細な砂等が当り外側が傷つき易い地域の窓材、ワイパーがある自動車のフロントウインドウ、リアウインドウ、片面のみ人手が接触して傷つ

い。

透明合成樹脂層Dは0.1~5mm厚が好ましく、本発明のラミネートの耐衝撃性を向上させるには0.1mm厚以上が好ましく、又、5mmを超える厚は一般に過剰である。更に好ましくは0.2~2mm厚である。

第1図は本発明の複合シートの例の断面を示し、図1-1が平面状シート、図1-2が曲面状シートである。本発明にはこのように曲面状シートも含まれる。第1図に於て、1がガラス層A、2が第1の接着層B、3が第2の接着層C、4が透明合成樹脂層D、5がリジッドコート層Eである。

第2図はメタクリル樹脂の延伸倍率とORS、延伸倍率と落錐衝撃強度の関係の一例を示したものであり、第2図はメタクリル樹脂としてセルキヤスト法で重合した超高分子量PMMAホモポリマーを用い、特開昭58-234950に示した方法で150℃で2軸延伸した0.5mm厚PMMAシートについて示したものである。第2図に示す様に一般にPMMAは面積比延伸倍率で2倍以上に延伸する

- 19 -

き易い窓材等に有効である。すなわちガラス表面を有するためガラスの耐擦傷性を利用することができ、且つ、耐衝撃性、軽量化、紫外線遮断等に優れ、これ等の用途に良好に使用でき、経済的効果は大きい。

4. 図面の簡単な説明

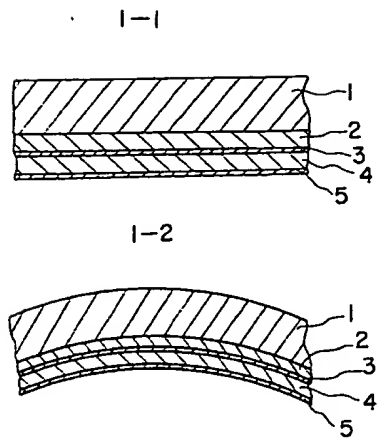
第1図は本発明の複合シートの断面図である。第2図はアクリル樹脂0.5mm厚シートの延伸倍率とORS、延伸倍率と落錐衝撃強度の関係を示したグラフである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

- 20 -

- 21 -

第 1 図



第 2 図

